

Бутенко А. Н.,
Блишков Н. А.,
Юрченко А. А.

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА АДСОРБЕНТА НА ЕГО СПОСОБНОСТЬ К ОБЕЗВОЖИВАНИЮ СЛАБОПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Статья содержит результаты исследования процесса обезвоживания этилового спирта с точки зрения возможности протекания при этом не только основной химической реакции обезвоживания, но и влияние на ее результат продуктов взаимодействия с водой адсорбента — вследствие гидролиза последнего. Предлагается при обезвоживании использовать кислые соли s^1 -элементов, наличие иона водорода в которых препятствует образованию щелочи.

Ключевые слова: адсорбент, этанол, кристаллогидрат, вода, обработка, гидролиз, концентрация.

1. Введение

Обезвоживание слабополярных органических жидкостей, в частности, спиртов, перед их последующим применением, например, для получения диэтилового эфира, этилацетата, биотоплива, является весьма актуальной задачей.

Во всех перечисленных выше случаях вода является нежелательным побочным компонентом слабополярных органических жидкостей. Хотя и существует определенная часть органических жидкостей, относящихся к гидрофобным (например, хлороформ, бензол), наличие в которых остаточной воды, как правило, не является серьезной проблемой из-за отсутствия взаимной растворимости, однако, например, спирты, относят к гидрофильным жидкостям, и поэтому присутствие в них воды является в ряде случаев серьезным препятствием для дальнейшего их использования, поэтому неотвратимо встает вопрос их обезвоживания [1, 2].

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Известны различные методы обезвоживания органических жидкостей, в частности, физические, например, применение азеотропной ректификации, испарение под вакуумом, адсорбция воды цеолитами, или использование пористых перегородок. И химические, к примеру, использование щелочных или щелочноземельных металлов или их оксидов, применение концентрированной H_2SO_4 или фосфор (V) оксида P_2O_5 [3, 4].

К недостаткам вышеуказанных методов можно отнести необходимость применения сложного оборудования (например, ректификационной колонны) и соответственно, потребность в затратах большого количества энергии для нагревания смеси органической жидкости с водой до полного ее испарения и последующей раздельной конденсации. Невозможность полного удаления воды (если температура кипения органической жидкости близка к температуре кипения воды) вынуждает к использованию весьма дорогостоящих технических средств в том случае, когда они способны пропускать

через себя молекулы органической жидкости и не пропускать молекулы воды (либо наоборот) [5].

Применение химических методов обезвоживания, часто связано с участием химически активных веществ, которые можно применить далеко не всегда (к примеру, наряду с удалением остатков воды, может произойти и реакция дегидратации самих молекул органического соединения, если оно содержит кислород, или будет иметь место взаимодействие оксида щелочного металлического элемента с карбоновой кислотой с образованием соли) [6].

Одним из способов решения указанных выше проблем является использование таких неорганических экстрагентов для обезвоживания, которые при этом не способны взаимодействовать с органическими жидкостями, однако связывать находящуюся в качестве примеси воду за счет образования кристаллогидратов [7].

3. Исследования обезвоживания слабополярных жидкостей

Так, для обезвоживания органических жидкостей, часто наряду с жидкими экстрагентами (например, глицерином, диэтилфталатом) применяют и твердые: калий карбонат, купрум (II) сульфат, кальций оксид [8].

При этом считают, что главной особенностью этих экстрагентов (обезвоживателей или адсорбентов) является их способность не растворяться в органических жидкостях, например, спиртах, а эффективно химически связывать находящуюся в них остаточную воду [9].

В связи с указанными выше к подобным веществам можно также отнести и соли ортофосфорной кислоты Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , и NaH_2PO_4 . Из приведенных трех веществ наилучшими водоотнимающими свойствами обладают Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 , за счет взаимодействия с водой, растворенной, например, в спиртах, с образованием кристаллогидратов состава $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Тогда как один NaH_2PO_4 связывает лишь два моля воды $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.

Соль Na_2HPO_4 в сравнении с Na_3PO_4 и NaH_2PO_4 , более предпочтительна для обезвоживания, это связано с различной способностью указанных солей подвергаться

гидролизу, количественной характеристикой которой является значение степени их гидролиза h_r . Исходя из уравнения гидролиза этих солей:



во всех трех случаях образуется NaOH, растворимый в спирте и в таком случае концентрирующийся в обезвоженном этаноле, загрязняя его. В третьем случае образуется свободная H_3PO_4 также растворяющаяся в обезвоженном этаноле. Концентрация указанных, загрязняющих этанол продуктов, зависит от степени гидролиза солей. Поскольку при гидролизе Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 образуется лишь один продукт, а именно NaOH, загрязняющий обезвоженный этанол, согласно уравнениям (1) и (2), то расчет h_r проводили именно для этих солей.

Следует уточнить, что гидролиз указанных солей может иметь место лишь под действием воды, находящейся в исходном этаноле, подвергающемся обезвоживанию, так как сами соли Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 , а также их кристаллогидраты состава $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в спирте нерастворимы [10].

В соответствии с [1] максимальная массовая доля Na_3PO_4 в водном растворе составляет 10 % ($\rho = 1,1083 \text{ г/см}^3$, а Na_2HPO_4 — 6 % ($\rho = 1,067 \text{ г/см}^3$) при температуре 18 °С. Расчеты h_r проводили по уравнениям гидролиза солей (1) и (2).

$$h_r(\text{соли}) = \left(\frac{K_r(\text{соли})}{C_0(\text{соли})} \right) \cdot 0,5, \quad (4)$$

где $K_r(\text{соли})$ — константа гидролиза соли, а $C_0(\text{соли})$ — молярная концентрация соли в растворе, моль/дм³.

Константы гидролиза солей вычислили по формуле:

$$K_r(\text{соли}) = K(\text{H}_2\text{O})/K_i(\text{слабой кислоты}), \quad (5)$$

где $K(\text{H}_2\text{O})$ — ионное произведение воды, 10^{-14} .

K_i — константы ионизации ортофосфорной кислоты по II и III ступени, равных соответственно $6,17 \cdot 10^{-8}$ и $4,57 \cdot 10^{-13}$ [1]. Использование эти данных для вычисления K_r солей Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 дает следующие результаты:

$$K_r(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{10^{-14}}{4,57 \cdot (10^{-13})} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{4,57 \cdot (10^{-13})} = 2,19 \cdot 10^{-2},$$

$$K_r(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{10^{-14}}{6,17 \cdot (10^{-6})} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{6,17 \cdot (10^{-6})} = 1,62 \cdot 10^{-7}.$$

Далее для расчета h_r указанных солей согласно уравнению (4) определяли значения молярных концентраций $C_0(\text{соли})$, т. к для обезвоживания этанола необходимо с этой целью применять только насыщенные растворы при температуре 25 °С. С этой целью вначале рассчитывали объемы растворов ($V_{p-\text{ра}}$):

$$\begin{aligned} V_{p-\text{ра}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) &= m(p-\text{ра})(\text{Na}_3\text{PO}_4)/\rho(p-\text{ра})(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \\ &= 100/1,1083 = 90,2 \text{ см}^3 = 0,0902 \text{ дм}^3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{p-\text{ра}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) &= \\ &= m(p-\text{ра})(\text{Na}_2\text{HPO}_4)/\rho(p-\text{ра})(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \\ &= 100/1,067 = 93,7 \text{ см}^3 = 0,0937 \text{ дм}^3, \end{aligned}$$

где $m(p-\text{ра})$ — масса раствора, г; ρ — плотность раствора, г/см³.

А затем находили и молярные концентрации растворов указанных солей:

$$\begin{aligned} C_0(\text{Na}_3\text{PO}_4) &= m(\text{Na}_3\text{PO}_4)/M(\text{Na}_3\text{PO}_4) \cdot V_{p-\text{ра}} = \\ &= 10/164 \cdot 0,0902 = 0,676 \text{ моль/дм}^3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_0(\text{Na}_2\text{HPO}_4) &= m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)/M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot V_{p-\text{ра}} = \\ &= 6/142 \cdot 0,0937 = 0,451 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Вычисление h_r исследуемых солей, на основании полученных данных приводит к следующим результатам:

$$\begin{aligned} h_r(\text{Na}_3\text{PO}_4) &= \left(K_r \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{C_0(\text{Na}_2\text{HPO}_4)} \right) \cdot 0,5 = \\ &= \left(\frac{2,19 \cdot 10^{(-8)}}{0,676} \right) \cdot 0,5 = 1,8 \cdot 10^{-1} = 0,18, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_r(\text{Na}_2\text{HPO}_4) &= \left(\frac{K_r(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{C_0(\text{Na}_2\text{HPO}_4)} \right) \cdot 0,5 = \\ &= \left(1,62 \cdot \frac{10^{(-7)}}{0,451} \right) \cdot 0,5 = 6 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Значение h_r соли Na_2HPO_4 указывает на то, что способность к реакции гидролиза у этой соли на три порядка меньше, в сравнении с Na_3PO_4 . Более того, при наличии избытка Na_2HPO_4 при обезвоживании этанола приводит к нейтрализации образовавшегося в результате гидролиза NaOH, вследствие протекания реакции согласно уравнению (6).



4. Выводы

Таким образом, в соответствии с вышеуказанными расчетами, использование в качестве водоотнимающего средства при обезвоживании кислой солью этилового спирта Na_2HPO_4 в сравнении со средой Na_3PO_4 дает такие преимущества:

- во-первых, приводит к практически полному обезвоживанию за счет способности адсорбента образовывать кристаллогидрат состава $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
- во-вторых, предотвращает загрязнение спирта продуктами взаимодействия с водой, а именно щелочей, образующихся, например, в результате гидролиза, используемых в качестве твердых водоотнимающих средств, средних солей, таких как K_2CO_3 , Na_3PO_4 , или оксида состава CaO, преобразующегося в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процессе присоединения воды, в результате обезвоживания.

Литература

1. Пилипенко, А. Т. Справочник по элементарной химии [Текст] / А. Т. Пилипенко, В. Я. Починок, И. П. Серeda, Ф. Д. Шевченко. — Киев: Наукова Думка, 1985. — 429 с.

2. Золотов, Ю. А. Золотой фонд. Школьная энциклопедия. Химия [Текст] / Ю. А. Золотов. — М.: Большая российская энциклопедия, 2003. — 539 с.
3. Wang, Y. A. Sclerotherapy of voluminous venous malformation in head and neck with absolute ethanol under digital subtraction angiography guidance [Text] / Y. A. Wang, J. W. Zheng, H. G. Zhu, W. M. Ye, Y. He, Z. Y. Zhang // Phlebology. — 2010. — Vol. 25. — P. 138–144.
4. Комаров, С. А. Диэлектрические свойства песка, содержащего кристаллогидраты минеральных солей [Текст] / С. А. Комаров, В. Л. Миронов, А. Н. Романов // Журнал издательства АГУ. — Барнаул: АГУ, 2000. — 13 с.
5. Яблонский, Г. С. Кинетические модели каталитических реакций [Текст] / Г. С. Яблонский, В. И. Быков, А. Н. Горбань. — Новосибирск: Наука (Сибирское Отделение), 1983. — 255 с.
6. Сарычева, Е. А. Физико-химическое исследование гидратации и дегидратации кристаллогидратов фосфатов и сульфатов кальция с участием паров воды [Текст] : автореферат на соискание степени кандидата химических наук / Е. А. Сарычева. — М.: НПО «Минудобрения», 1995. — 16 с.
7. Банару, А. М. Статический анализ строения кристаллогидратов органических соединений по рентгенодифракционным данным [Текст] / А. М. Банару // Вестник Московского государственного университета им. Ломоносова. — Москва: МГУ им. Ломоносова, 2009. — 24 с.
8. Гладилин, Н. И. Руководство по ректификации спирта [Текст] / Н. И. Гладилин. — М.: Пищепромиздат, 1952. — 450 с.
9. Климовский Д. Н. Технология спирта [Текст] / Д. Н. Климовский, В. Н. Стабников. — М.: Пищепромиздат, 1960. — 515 с.
10. Лидин, Р. А. Справочник по неорганической химии, константы неорганических веществ [Текст] / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. — М.: Химия, 1987. — 320 с.

ВЛИВ ПРОДУКТІВ ГІДРОЛІЗУ АДСОРБЕНТУ НА ЙОГО ЗДАТНІСТЬ ДО ЗНЕВОДНЕННЯ СЛАБОПОЛЯРНИХ РІДИН

Стаття містить результати дослідження процесу зневоднення етилового спирту з точки зору можливості перебігу при цьому не тільки основної хімічної реакції зневоднення, а й вплив

на результат продуктів взаємодії адсорбенту з водою — внаслідок гідролізу останнього. Пропонується в процесі зневоднення використовувати кислі солі s¹-елементів, наявність іона гідрогену в яких перешкоджає утворенню луку.

Ключові слова: адсорбент, етанол, кристалогідрат, вода, обробка, гідроліз, концентрація.

Бутенко Анатолій Николаевич, доктор технічних наук, професор, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, e-mail: butenko@kpi.kharkov.ua.

Блінков Николай Андреевич, аспірант, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний університет», Україна, e-mail: nikolayblinkov@yahoo.com.

Юрченко Анна Александровна, преподаватель-стажер, кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталіза та екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Бутенко Анатолій Миколайович, доктор технічних наук, професор, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Блінков Микола Андрійович, аспірант, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Юрченко Ганна Олександрівна, викладач-стажист, кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Butenko Anatoly, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: butenko@kpi.kharkov.ua.

Blinkov Nikolay, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: nikolayblinkov@yahoo.com.

Yurchenko Anna, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine

УДК 621.6.058

Назаренко И. А.

ВИБОР ЭФФЕКТИВНОЙ ФОРМЫ ДОННОГО ОТРАЖАТЕЛЯ ДЛЯ РАВНОМЕРНОГО НАГРЕВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЕКА

В статье приводятся результаты сравнительного анализа использования отражателей различной формы на однородность температурного поля высокотемпературного пека. Показано, что применение донного отражателя в форме перевернутого срезанного конуса позволит снизить градиент температур по высоте резервуара. Доказано, что донные отражатели позволят интенсифицировать теплообмен в резервуаре и обеспечить равномерность нагрева без дополнительных энергетических затрат.

Ключевые слова: донный отражатель, циркуляционный способ нагрева, высокотемпературный пек, вертикальный стальной резервуар.

1. Введение

Одним из основных потребителей графитированных электродов является электросталеплавильное производство. Сырьем для производства электродов служит каменноугольный пек. Повышение требований к качеству графитированных электродов для мощных сталеплавильных печей и эксплуатации их при больших токовых нагрузках влечет за собой и более высокие требования к качеству каменноугольного пека [1]. Актуальность

работы связана с тем, что каменноугольный пек является единственным видом связующего компонента для производства анодной массы, графитированных электродов, конструкционных и других материалов.

2. Постановка проблемы

Система подготовки и нагрева пека при производстве электродной продукции представляет собой сложный комплекс трубопроводов, оборудования и сооружений,